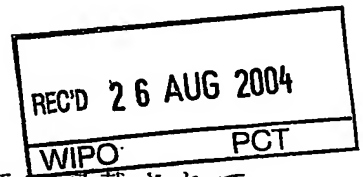


06.08.2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年10月27日
Date of Application:

出願番号 特願2003-365867
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2003-365867]

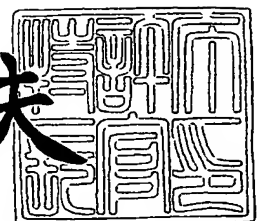
出願人 住友電気工業株式会社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 3月23日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2004-3023638

【書類名】 特許願
【整理番号】 103I0257
【提出日】 平成15年10月27日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 H01L 21/304
B08B 03/08
B08B 03/10

【発明者】
【住所又は居所】 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目 1 番 1 号住友電気工業株式会社伊丹製作所内
【氏名】 中山 雅博
【発明者】
【住所又は居所】 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目 1 番 1 号住友電気工業株式会社伊丹製作所内
【氏名】 松本 直樹
【特許出願人】
【識別番号】 000002130
【氏名又は名称】 住友電気工業株式会社
【代表者】 岡山 紀男
【代理人】
【識別番号】 100079887
【住所又は居所】 大阪府大阪市東成区中道 3 丁目 1 5 番 1 6 号毎日東ビル 7 0 5
【弁理士】
【氏名又は名称】 川瀬 茂樹
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 000516
【納付金額】 21, 000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9715687

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

基板表面の金属汚染が 10×10^{11} 原子 / cm^2 以下であることを特徴とする窒化ガリウム系半導体基板。

【請求項 2】

基板表面の金属汚染が 5×10^{11} 原子 / cm^2 以下であることを特徴とする窒化ガリウム系半導体基板。

【請求項 3】

研磨することによってできた加工変質層を除去するため、ハロゲンプラズマを使ったドライエッチングを行い、Ga 面と N 面の選択性がなく腐食性があり酸化還元電位が 1.2 V 以上のエッチャントによるウエットエッチングを行いドライエッチングによって生じた汚染金属を除去するようにしたことを特徴とする窒化ガリウム系半導体基板の製造方法。

【請求項 4】

$\text{HF} + \text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{HF} + \text{O}_3$ 、 $\text{HCl} + \text{O}_3$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}_3$ 、 HNO_3 、 $\text{HNO}_3 + \text{O}_3$ のいずれかであって、酸化還元電位が 1.2 V 以上であるエッチャントによってウエットエッチングを行うことを特徴とする窒化ガリウム系半導体基板の製造方法。

【請求項 5】

有機溶媒による有機物を取るための洗浄と、非金属の汚染物を取るためのアルカリによる洗浄をウエットエッチングの前後いずれかで行うことを特徴とする請求項 3 または 4 に記載の窒化ガリウム系半導体基板の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】窒化ガリウム系半導体基板と窒化ガリウム系半導体基板の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、窒化ガリウム (GaN) 半導体基板、あるいはGaN基板の上にGaN、InGaN、AlGaN薄膜をエピタキシャル成長させたエピタキシャル基板のエッチング方法とその方法によってエッチングされたGaN基板に関する。

【0002】

青色発光素子はサファイヤ基板の上にn型、p型のGaN、InGaNなどの薄膜をエピタキシャル成長させpn接合を作りn型GaN薄膜まで削ってn型GaNにn電極をp領域にp電極を付けて発光素子単位としダイシングによってチップごとに切り出してLEDチップとしシステムに付けp電極、n電極をワイヤでリードに接続しキャップで覆って青色LED素子とするのが普通である。それは既に実績があり広く用いられている。

【0003】

サファイヤ基板は製造方法も確立しており安価であり供給に不安もなく実績もある。しかしサファイヤは劈開がないから自然劈開に頼ってチップに切り出すということができない。ダイシングによって機械的に切断する必要がある。サファイヤは硬く堅牢な材料であるからダイシングの歩留まりは良くない。サファイヤは絶縁体だから基板の底に電極を付けるというわけにゆかずGaN薄膜上部にn電極を付ける必要がある。ワイヤボンディングが2回必要である。またn電極の分だけ面積が余分にあるので小型化に限界があるというような問題がある。

【0004】

それでInGaN系の青色発光素子の基板としてGaN単結晶基板が期待されている。GaNは加熱しても融液ができず液相からの結晶成長ができない。そこでGaN薄膜を作るときに用いられた気相成長法が用いられる。下地基板の上に気相原料を供給してGaNなどの薄膜を作るHVPE法、MOCVD法、MOC法などである。

【0005】

気相成長法を工夫して改良し転位が少なく厚いGaN膜を作り下地基板を除去してGaNの自立膜を作る。下地基板にサファイヤを使うとサファイヤを除去するのが難しいので、本出願人は(111)GaAs基板を使う。GaAs下地基板は王水でエッチング除去できる。

【0006】

そのようにしてGaNの単結晶はできるのであるが、研磨やエッチングなどミラーウエハにするための技術が未だに開発されていない。だから現在は研磨やエッチングせず、そのまま薄膜成長させているような段階である。GaNウエハといっても気相成長によって異種基板の上に生成できるのはC面((0001)面)が表面に出ているC面結晶だけである。

【0007】

C面といっても(0001)面と(000-1)面の二つがある。それはGaが露呈する面とNが露呈する面である。その二つの面は物理的・化学的性質が全く違う。Ga面は化学的に不活性であって薬品の作用を殆ど受けない。物理的にも極めて堅牢であって砥粒を使って研磨することは難しい。N面は物理的・化学的により弱くて研磨可能であるしエッチングできる薬品が存在する。

【0008】

GaNのエッチングは困難であって簡単にはゆかない。電極を付けて電流を流しながらとか紫外線を当てながらとかいろいろの工夫がなされる。それでもエッチングが可能だと言われる面はN面であることが多く、Ga面のエッチングや研磨はとても難しい。

【0009】

しかしミラーウエハにするには研磨が不可欠である。研磨自体も難しいのであるが、なんとか工夫して研磨した場合、研磨によって加工変質層ができてしまう。それは研磨の砥

粒や定盤成分が表面に侵入して表面に異物が入り結晶構造も乱れている部分である。

【0010】

研磨によって入った加工変質層はどうしても除かなければならない。そのためにはエッチングしなければならない。しかしエッチング技術がいまだない。化学薬品ではGaNを殆どエッチングできない。加工変質層はかなりの厚みがある。だからウエットエッチングでは加工変質層を除去できない。

【0011】

そこでハロゲンのプラズマを立ててドライエッチするようにする。ドライエッチによってGaN表面を削る手法を本発明者は新しく見出した。それは塩素プラズマによって反応性イオンエッチングする(RIE)手法である。これについては後に述べる。

【0012】

研磨によってできた加工変質層はドライエッチによって除くことができるということがわかった。しかしドライエッチのために金属微粒子や金属の酸化物、金属のシリサイドなどの微粒子が表面に付着して新たな汚染源となることがわかった。それは後に述べるが、Si、Mn、Fe、Cr、Niなどの金属である。それはドライエッチによっては除去できない。

【0013】

そこで本発明はドライエッチの後に薬品によるウエットエッチングを行うことにした。その目的は通常のエッチングのように加工変質層を除去するのではなくてドライエッチによって新たに生じた金属残留物を除去することである。GaNの表面をエッチングできる薬品はなかなかないと以前に述べたが、この場合はGaN自体をエッチングする必要はなくて表面に付着した金属を取るのが目的なのだから、それで充分なのである。

【0014】

しかしそれだけでなくまだ問題がある。

それは少し分かりにくいですが、本出願人の製造するGaNは、一様なGa面、一様なN面を持たないということである。本出願人は転位密度を減らすために、ファセットを生成しファセット底に続く閉鎖欠陥集合領域をわざと結晶中に生成して、そこへ転位を集中させる手法によってGaN結晶を成長させる方法(ストライプ成長方法と仮に呼んでいる)を採用している。その閉鎖欠陥集合領域という部分は錯綜し初め正体が分からなかった。が、現在のところGaNの結晶軸が反転している単結晶部分だということが分かってきた。だからストライプの部分は結晶軸が倒立し非ストライプの部分は結晶軸は正立しているという複雑な結晶ができているのである。だから、それは厳密には単結晶ではない。

【0015】

しかしストライプの部分を除けば単結晶でありストライプ部分を使わなければよいのであるからデバイス作製には差し支えない。それはそうなのであるが、本出願人の作るGaNは非ストライプ面がGa面でストライプ面がN面だということになり、Ga面とN面が交代して形成されるという複雑なことになっている。

【0016】

研磨においてもGa面とN面では違うし、エッチングにおいてもGa面とN面では違う。ウエットエッチングをするといってもGa面とN面でエッチングの速度が著しく違うような薬品を使うと表面がボコボコになってしまう。速度や効果がGa面とN面で違うという性質を選択性と呼ぶことにする。つまりウエットエッチングに選択性のある薬品を使っはいけないということである。

【背景技術】

【0017】

非特許文献1はGaN結晶に白金電極を付けておき、 H_3PO_4 溶液または KOH 溶液に漬け、波長254nmの紫外光を出す水銀灯の光を照射し電圧を掛けて光励起エッチングをしたと述べている。それは電気化学光学的なエッチング方法ということが出来る。これは追試をしていないので実際にGaNがその方法で湿式エッチングできるのかどうか疑問がある。

【0018】

そのような疑問はさておいて、この方法はGaN結晶に電極を形成しなければならずエッチングが終われば金属電極を除去しなければならない。除去不完全で金属によってGaN結晶が汚染される恐れがある。手間がかかる上に汚染の可能性があり品質に問題がある。電極形成・電極除去をしなければならず工業的に量産するには不向きの方法である。

【0019】

非特許文献2はエチレングリコールを溶媒とした H_3PO_4 または KOH 溶液にGaN結晶基板を漬け $90^{\circ}C \sim 180^{\circ}C$ に加熱してエッチングしたと述べている。このエッチングには強い面方位依存性がある。 (0001) 面では殆どエッチングされない。 $\{10-13\}$ 、 $\{10-1-2\}$ 、 $\{10-10\}$ 、 $\{10-1-1\}$ はエッチングされ易い、という。気相成長によって得られたGaNの結晶表面は (0001) であるからエッチングされず凹凸があればそこがエッチングされるので面がかえって荒れて平滑面は得られない。この文献では区別していないが殆どエッチングされない面というのはGa面であって、N面ではないのであろう。

【0020】

非特許文献3は前記の非特許文献1とは違ってGaN結晶に電極を形成することなく KOH に酸化剤として $K_2S_2O_8$ を添加し紫外線照射してGaN結晶の表面を湿式(ウエット)エッチングするということを提案している。紫外線照射によってサルフェイトラジカル、ハイドロキサイドラジカルが発生し、これらが強力な酸化剤として働きガリウム酸化物 Ga_2O_3 を形成する。その後このガリウム酸化物 Ga_2O_3 が KOH により溶解するというメカニズムを提唱している。しかし低圧水銀灯の紫外線を使用するので洗浄機構部材も紫外線に耐えるテフロン(登録商標:ポリテトラフルオロエチレン)またはSSが必須となる。そのためコスト高になる、という難点がある。つまり水銀灯が発する紫外線は物質を構成する元素のラジカルを生成するので金属や絶縁物、プラスチックを腐食しボロボロにする。通常の洗浄機は使えない。量産には向かない手法である。

【0021】

特許文献1はウエハを研磨しドライエッチング、ウエット洗浄をすることによってスクラッチやキズのない表面平坦性に優れた窒化ガリウム系半導体基板を製造する技術を提案している。しかし基板表面の金属の汚染については記述がない。これは基板を平坦にすることが狙いであって基板表面の汚染低減を目的にしておらず本発明とは目的が異なる。

【0022】

特許文献2は有機溶媒によって洗浄するとハイドロカーボンが表面に付着するので有機溶媒をその沸点よりも低い温度に保持する。アルカリ洗浄、酸洗浄、紫外線オゾン洗浄を行うことによって基板表面に付着したハイドロカーボンを除去する。これはハイドロカーボン(炭化水素)の除去だけを念頭においている。しかし本発明は金属による汚染を問題にし金属を表面から除去することを目的とする。

【0023】

特許文献3はSiC基板を研磨し平坦化しGCIBスパッタリングによって表面の不純物を 10^{11} cm^{-2} (atoms/cm^2)以下にするという方法を提案している。しかし明細書中には、残留不純物元素の種類の記載はなく不純物濃度の評価方法も記載されていない。

【0024】

【特許文献1】特開2001-322899「窒化ガリウム系化合物半導体基板及びその製造方法」

【0025】

【特許文献2】特開2002-43270「窒化ガリウム系化合物半導体成長用基板の洗浄方法」

【0026】

【特許文献3】特開2003-249426「SiCモニタウエハ製造方法」

【0027】

【非特許文献1】 L. H. Peng et al., "Deep ultraviolet enhanced wet chemical etching of gallium nitride", Appl. Phys. Lett., vol.72, No.8 (1998)

【0028】

【非特許文献2】 D. A. Stocker et al., "Crystallographic wet chemical etching of GaN", Appl. Phys. Lett., vol.73, No.18(1998)

【0029】

【非特許文献3】 J. A. Bardwell et al., "Ultraviolet photoenhanced wet etching of GaN in K2S2O8 solution", J. Appl. Phys., vol.89, No.7(2001)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0030】

自立 GaN 結晶基板は気相成長によって製造可能になってきたが研磨、エッチングなど表面を処理しデバイス作製のミラーウエハにする技術はまだ確立していない。

【0031】

先に述べたように本出願人が製造する GaN はストライプ状に N 面がある Ga 面を主体とした C 面表面をもつ結晶である。だから表面といっても Ga 面だけでなく N 面もあって研磨やエッチングは Ga 面、N 面で性質が異なる（選択性のある）ものを使ってはならない。

【0032】

研磨は上下定盤の間にウエハを挟み遊離砥粒を含む研磨液を注ぎながら上下定盤を反対方向に廻してウエハを削る遊離砥粒法がある。砥粒はダイヤモンド、SiC、シリカなどであるが、GaN は硬度が高いからダイヤモンド砥粒を使う。ダイヤモンド砥粒でもなかなか簡単に削ることはできない。砥粒の大きさが粗いほど研磨速度は速い。そこで砥粒サイズを少しずつ下げて何回か研磨するようにする。

【0033】

たとえば鋳鉄製の円板に研磨布を張った定盤を使う。それは一般的な研磨法であるが、GaN の場合は表面にスクラッチが入ったりするので本発明者は遊離砥粒法を使わずに固定砥粒法を用いる。これは金属などの基材にダイヤモンドなどの砥粒を一定高さになるように埋め込んだものである。一定高さにするのは一様な研磨速度を実現しスクラッチなどが入らないようにするためである。ここでは Cu（銅）の定盤にダイヤモンド砥粒を埋め込んだ定盤を用いて GaN 基板を研磨した。

【0034】

気相成長しただけの GaN 結晶は表面が粗く反りもある。研磨の目的は表面を平滑にすることである。反りを除くことも目的の一つであり工夫された研磨によって反りを軽減することもできる。反りを除く研磨というのは本発明の目的でないから、ここには詳しく述べない。定盤基材としては銅の他に鉄、Sn などもありうる。砥粒を埋め込むためには柔らかい材料である必要がある。

【0035】

研磨自体は本発明の目的ではない。研磨することによって平滑な表面が得られるが反面新たに加工変質層が発生するという問題がある。加工変質層の生成はどのようなウエハにもあって Si ウエハや GaAs ウエハの場合でも加工変質層の問題はある。それは湿式のエッチングによって除去できて問題はない。

【0036】

GaN の場合は湿式エッチングができない。N 面は腐食除去できる薬品はあるが Ga 面は有効に腐食除去する薬品がない。しかし加工変質層を除かないことには実用的な GaN ウエハとはならずデバイス形成用に用いることができない。どうしても加工変質層を除去する手段を追求しなければならない。

【0037】

本発明は、研磨によってできた加工変質層を除去しデバイスをその上に作ることができるとような平滑な GaN ウエハを提供することが第 1 の目的である。

【0038】

GaNウエハの表面に金属が残留し金属原子によって汚染されているとデバイスを作製したときにエピタキシャル成長結晶が不完全になり、それから電流漏れやpn接合の不完全暗電流などの不都合を引き起こし発光効率が低くなるという可能性もある。そこで表面に付着した残留金属が殆どないような良好な表面をもつGaNウエハを提供することが本発明の第2の目的である。

【0039】

Ga面とN面が交代に露出している複合的なウエハであっても面方位の違いによって凹凸が出ないようにしたGaNウエハを提供することが本発明の第3の目的である。

【0040】

研磨によってできた加工変質層を除去する有効なエッチング方法を提供することが本発明の第4の目的である。

【0041】

Ga面とN面が交代している複合的表面をもつGaNウエハであっても面方位によって凹凸が生じないようにしたウェットエッチング方法を提供することが本発明の第5の目的である。

【0042】

GaN基板の表面に残留する金属の種類や量を評価する方法を提供することが本発明の第6の目的である。

【課題を解決するための手段】

【0043】

本発明は、GaNの表面をハロゲンプラズマを使うドライエッチと、フッ酸+過酸化水素、硫酸+過酸化水素、塩化水素+過酸化水素、硝酸、塩化水素+オゾンなどの水溶液を使うウェットエッチングを行って平滑面をもち金属汚染の少ないGaNミラーウエハを製造する。研磨によって発生した加工変質層をドライエッチによって除去し、ドライエッチによって付着した金属汚染をウェットエッチングによって除くということである。

【0044】

非金属の微小なゴミを除去するためにはアルカリを使い、有機物をとるには有機溶媒を使う。それはSiウエハなどの場合と同じである。

【0045】

GaNのGa面は化学薬品でほとんど腐食できないが、ハロゲンプラズマを使った反応性イオンエッチング(RIE)によって有効に表面を削り取ることができる、ということを本発明者が見出した。

【0046】

塩素、フッ素、臭素、塩化水素、フッ化水素などのハロゲンガス、あるいはハロゲン化水素のガスをRIEチャンバに導入し真空にして($10^{-3} \sim 10$ Pa)電極間に交流電力(100W~1kW)を掛ける、あるいはマイクロ波(200W~2kW)を導入してハロゲンプラズマを生成する。それはハロゲンのイオンとハロゲンラジカルを含み反応性に富む気体であってN面もGa面も等しくエッチングすることができる、ということが分かった。

【0047】

実施例では塩素ガスを用いたRIEを利用するが、その他のハロゲン、ハロゲン化水素ガスでもGaN基板表面をエッチングすることができる。加工変質層はかなりの厚さに及ぶことがありウェットエッチングではそれを除去できない。が、ドライエッチによれば、かなりの厚さの加工変質層を除去できる。

【0048】

加工変質層の問題をやっとのことで解決できた。しかしドライエッチはチャンバの中で反応性に富むプラズマを飛ばして基板を腐食するものだから新たな金属による基板表面の汚染というものが問題になる。プラズマに耐えるチャンバはステンレス製だからFe、Ni、Cr、Alなどの金属を含むプラズマによって壁面が削られチャンバ成分のパーティ

クルがガスに含まれ基板の上に降下し付着する。

【0049】

また基板を保持しておくサセプタは耐熱性が要求されるのでSiC製かカーボン(C)にSiC被覆したサセプタが用いられる。サセプタの表面をプラズマで攻撃するからSiが出てきて、それが基板の表面に付着することもある。それらの元素が新たな金属汚染の問題を引き起こす。

【0050】

そのような金属が付着したままであると、たとえミラー面になっていてもその上にエピ成長させたGaN、InGaN薄膜の格子構造は乱れて結晶性が悪くなる。ために受光素子を作った場合、暗電流が増え、発光効率が低下し、レーザの場合は発振閾値電流がばらつくというような問題を惹起する。それを避けるために表面の残留金属を減らさなくてはならない。それはドライエッチでは不可能である。湿式のエッチングを使わないといけない。

【0051】

それらの金属の他に有機物の汚れを除くことも必要である。さらにサセプタから出たSiが一部酸化して酸化珪素(SiO₂)になっており、それが基板表面に付着していることもある。だから酸化珪素を除去することも必要である。

ウエハの有機物の汚れを取るには有機溶媒に入れ超音波を掛けるということが行われる。有機溶媒としてはたとえばイソプロピルアルコールなどが用いられる。

【0052】

酸化珪素(SiO₂)を取るにはフッ酸(HF)が適しており、それはよく知られている。問題はそれ以外の金属(Fe、Cr、Ni、Mn...)である。表面に付着しているから表面そのものをある厚みで除去できれば、それらの金属も除くことができる。

【0053】

繰り返し述べているようにGaNのGa面を単独で有効に腐食できるような薬品は未だ見つかっていない。しかしGa面、N面に付着しているだけである金属を除去するのと、GaN自体の一部を除去するというのでは難しさが違う。金属は単体、酸化物あるいはシリサイドの形で表面に付着しているのであろうが、それを現存する薬品で除去することは可能である。それらの金属を粒子毎洗い流すか、金属を溶解して洗い流せばよいのである。

【0054】

汚染物を取ることであるから、それは「洗浄」ということもできる。しかし後に述べるように強力な酸やアルカリを使う洗浄だから、それはやはり「ウエットエッチング」と呼んだ方がより適切だと思われる。それで以後はドライエッチの後の処理をウエットエッチングと呼び、それを構成する各々の工程を洗浄と呼ぶことにしよう。

【0055】

ここで問題がある。本発明者の製造するC面GaNウエハというのは通常の意味の単結晶にはなっていない。先にもふれたように、本出願人は転位を減らすためにファセット成長法というものを新規に編み出している。下地基板の上にSiO₂などの欠陥形成の種になる被覆をストライプ状(あるいはドット状(島状))に形成しファセットを無理に生成しファセットを埋め込まないよう維持しながらGaN結晶成長をする。種の上に欠陥集合領域Hが発生し転位をどんどんと集めてゆき転位を狭い欠陥集合領域Hの内部に集結させる。そのおかげで、その外部は低転位の高品質単結晶になる。

【0056】

初めは欠陥集合領域Hはどのような結晶構造なのかよくわからなかったが現在のところ欠陥集合領域Hは結晶軸が反転した単結晶らしいということがわかっている。だからC面結晶を本出願人の手法で成長させたとき表面の大部分は(0001)Ga面であるが、種のあった部分の中心の欠陥集合領域Hは(000-1)N面である。つまり単結晶ではなくてGa面とN面が混在する結晶なのである。

【0057】

それを湿式エッチングするのだからGa面とN面で刻蝕速度（エッチング速度）に大きな食い違いがあるような薬品を使うのは望ましくない。表面がかえってボコボコになってしまうからである。Ga面とN面でのエッチング速度が違うような性質を選択性と呼ぶ、そのように述べた。この用語を用いれば選択性の高い薬品を使つてはいけないということになる。湿式エッチングの目的はGa₂N結晶表面を刻蝕することではなく表面残留金属を溶解除去することだからGa面を腐食する能力が乏しくても差し支えない。それよりもGa面のエッチング速度 S_{Ga} とN面のエッチング速度 S_N ができるだけ近いのが良いのである。理想的には

【0058】

$$S_{Ga} = S_N \quad (1)$$

【0059】

だということである。それが選択性がない、ということである。両辺は0であっても差し支えない。だから、むしろN面を腐食しないということが望まれると言うべきである。それはこれまでGa₂Nのウエットエッチング材料の特性として望まれてきたものとは正反対のものである。

【0060】

これまでのウエットエッチングの特性としては、とにかくGa₂Nの一部でも強く腐食するということが重要な要件であったのでN面を強く腐食するものが見出されて、それがGa₂N用のエッチャントとして推奨されてきたのである。しかしながら、それは選択性の強いものが多くて本発明で必要とするものではない。選択性があるというのは

【0061】

$$S_{Ga} \neq S_N \quad (2)$$

【0062】

ということであり、その差が大きいということが選択性が強いということである。様々な酸やアルカリについてpH、選択性、Ga₂Nの腐食性、臭気を調べて、どのような薬液が適するかを調べた。pHというのはその薬液の試験をしたものの濃度の範囲を限定するものであって、その薬液の特性ではない。それはモル濃度でもよいのであるがモル濃度とpHはそれぞれの薬品において一義的に関係付けられるから、ここでは共通性を持たせてpHによって濃度を示すようにしている。

【0063】

ここに示すのはそのpHでの特性であるから、それよりpHが酸側にある酸、あるいはアルカリ側にあるアルカリはそれより腐食性は高くなり同様に適する材料だということである。選択性というのは先ほどのGa面とN面の腐食速度の差がないとき選択性がないと言い、N面の腐食速度がGa面より著しく速いときは選択性が高いという（逆の場合はない）。

【0064】

腐食性はGa面とN面で違う。しかし違う程度は選択性で述べているので、ここでの腐食性というのはGa面の腐食性を言っている。臭気は腐食作用とは無関係であるが臭気が強いと作業環境を悪化させる。ウエハを量産しようとするのだから、なるべく臭気のない薬品を使って作業を行いたいものである。それで臭気も重要なファクターになる。

【0065】

【表1】

薬液の pH、選択性、腐食性、臭気

薬液	pH	選択性	腐食性	臭気
KOH	10～12	強い	なし	なし
NH ₄ OH	10～12	弱い	弱い	強い
H ₂ O ₂	3～4	なし	弱い	なし
H ₃ PO ₄	1	強い	強い	なし
HF	1～3	なし	弱い	なし
HNO ₃	1	なし	強い	なし
H ₂ SO ₄	1	なし	強い	なし
HCl	1	なし	強い	強い

【0066】

水酸化カリウム KOH は選択性が強いので本発明のウエットエッチングの薬剤としては不適である。N 面は腐食できるが Ga 面は腐食しない。水酸化アンモニウム NH₄OH は選択性は弱いのであるが Ga を腐食できない。臭気も強いので不適である。過酸化水素水 H₂O₂ は酸としての作用は弱いが酸化力がある。選択性はない。腐食性は弱い。臭気がないので腐食性以外は条件を満足している。これはだから腐食性のある他の薬剤と一緒に使えば好適なエッチャントになる可能性がある。

【0067】

磷酸 H₃PO₄ は先述の文献に GaN の新規に発見されたエッチャントとして紹介されているものであるが、選択性が強いので本発明のエッチャントには不適である。フッ化水素 HF は選択性はなく、腐食性が弱い。臭気はない。だから他の腐食性のある材料と組み合わせれば本発明が要求するエッチャントになりうる。

【0068】

硝酸 HNO₃ は選択性はない。腐食性は強い。臭気はない。本発明のエッチャントとしての条件を備えている。ここで試験をしたのは pH=1 の高濃度の HNO₃ であるが、それ以上の高濃度 pH≤1 なら使えるということである。硫酸 H₂SO₄ は選択性がない。腐食性も強い。臭気はない。本発明のエッチャントとして好適な条件を備えている。

【0069】

塩化水素 HCl は選択性はないし腐食性もあり、そこまではいいのであるが、蒸気が上り臭気があるので最適とは言えない。SUS を腐食するので機器に及ぼす悪影響もある。しかし性能から言えば使えるエッチャントである。

【0070】

ウエットエッチングの目的は GaN を腐食することではなくて、ドライエッチで付いた金属 (Fe、Cr、Mn、Zn、Ni、…) を除去することであるから、GaN への腐食性よりも金属をイオン化して水溶液に溶かすという作用が望まれる。金属といっても

、いろいろあって薬品に対する耐性はそれぞれ異なる。

【0071】

付着金属が予めわからないし幾つもの種類の金属がウエハ表面に付着しているから個々の金属に対してどうこうしてもあまり意味がない。一般的な金属の溶解除去能力ということになる。それは酸化還元電位が高いということによって評価できよう。もちろん酸化還元電位が高いとGaをGa₂O₃にして除去する能力も大きいのでGaを取る力にも秀でているわけである。

【0072】

そこで様々な薬液の酸化還元電位を測定した。酸化還元電位は濃度によっても変わるので濃度を付記した。その濃度での酸化還元電位である。酸化還元電位測定結果を表2に示す。

【0073】

【表2】

薬液の酸化還元電位

(V vs NHE (normal hydrogen electrode: 標準水素電極))

薬液	電位 (V)
DHF (0.5%)	0.83
HCl (10%)	0.90
H ₂ SO ₄ (10%)	0.92
O ₃ (10 ppm) / H ₂ O	1.22
DHF (0.5%) / H ₂ O ₂ (10%)	1.67
H ₂ SO ₄ / H ₂ O ₂ (4:1) 120℃	1.85

【0074】

DHFはガラスを溶かすのによく使われるが酸化還元電位は0.83Vというように低いので金属粒子などは取れない。ZnやCuも除去できない。HClやH₂SO₄の10%液ではやはり金属はあまり取れない。これらの酸の単体では酸化力が不足する。オゾンO₃の10 ppmは1.22Vあるから酸化力が強くてGaをGa₂O₃にできるがFe、Zn、Cuなどは取れない。フッ酸単独ではあまり効果がないのだが過酸化水素を組み合わせたDHF+H₂O₂は1.67Vの酸化還元電位があって、Zn、Fe、Ni、Cu等も取り除く事ができる。硫酸に過酸化水素を4:1で混合し120℃に加温したものも酸化力が強くて1.85Vである。

【0075】

金属、金属酸化物、金属硅化物を溶解除去するため酸化還元電位は1.2V以上必要である。好ましくは1.5V以上のものが良い。表2のものはその濃度での酸化還元電位であって濃度を増やすと電位も増大するし濃度を減らすと酸化還元電位は減少する。濃度によって電位を加減することができる。だから酸化還元電位が1.2V以上とか1.5V以上というのは、薬剤とその薬剤の濃度までを規定するものである。

【0076】

表1から、フッ酸HFは選択性がないが腐食性が弱いので過酸化水素H₂O₂と組み合わせたものは腐食性が增強される。表2からDHF+H₂O₂の組み合わせは酸化還元電位も高いことがわかる。だからHF+H₂O₂は有望な組み合わせである。

【0077】

表1から、硫酸 H_2SO_4 は選択性がなく腐食性も強いのでいいのであるが、表2から酸化還元電位が低いので金属を除去する能力が少し不足する。硫酸 H_2SO_4 と H_2O_2 を組み合わせると酸化力が増強されるから、選択性、Ga腐食性、金属除去性において有効なものになる。

【0078】

表1から、硝酸 HNO_3 は選択性がなくGaの腐食性も高いので好都合である。単独でも利用できる。さらに過酸化水素 H_2O_2 を添加した $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ も有用である。

【0079】

強酸である HCl 、 H_2SO_4 、 HNO_3 にオゾン O_3 を添加したものも有効である。選択性がなく、腐食性が大きく、酸化還元電位が高いからである。しかしオゾンは本来気体であるから水溶液にあまり溶けず溶けても抜けて行くので扱いにくいという欠点はある。だからウエットエッチングの薬剤として有用なものは

【0080】

$\text{HF} + \text{H}_2\text{O}_2$

$\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$

$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$

$\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$

$\text{HF} + \text{O}_3$

$\text{HCl} + \text{O}_3$

$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}_3$

$\text{HNO}_3 + \text{O}_3$

HNO_3

【0081】

などである。

【0082】

これらは表面に付いた金属分を取るためのものである。そのために選択性（N面Ga面の）がなく、腐食性が大きく、酸化還元電位の大きいものを選んでいる。

【0083】

しかし非金属で様々のゴミのようなものも表面に付いている可能性がある。それは酸ではなかなか取れない。それでアルカリがゴミ取りの為に必要である。それは水酸化カリウム KOH や水酸化アンモニウム NH_4OH などである。 KOH は選択性があり、あまり活性の状態で使うとGa面とN面に凹凸が出るから、溶液の温度を低くし時間も短くして付着ゴミが取れるがGa/N面を腐食しないという条件を選ぶべきである。非金属の微粒子ゴミを取るためには NH_4OH も使える。これは選択性が弱く腐食性も弱いのでいいのであるが臭気があるから漏れないように工夫する必要がある。

【0084】

有機物の除去には有機溶剤を使う（たとえばイソプロピルアルコール）がそれはSiウエハ等の場合と同様である。

【0085】

後で述べるが表面のパーティクル密度は 10×10^{11} 原子/ cm^2 以下であることが必要である。さらに 5×10^{11} 原子/ cm^2 以下であればより好ましい。

【0086】

そのようなレベルに到達するためには前記の薬剤の組み合わせで酸化還元電位が1.2V以上のものを使う必要がある。1.5Vであればより好ましい。

【発明の効果】**【0087】**

GaN自立単結晶ウエハは気相成長法によってアズグロウンのウエハがやっとなつてできるようになった。現在はウエハ面になんの加工もしないで、その上にGaN、InGaN、AlGaNなどの薄膜をMOCVD法、MBE法などでエピタキシャル成長させているような状況である。研磨、エッチング、ラッピングなどの技術が未だに揃っていない。本発明

はエッチングに関するものである。前段階の研磨によって加工変質層が新たにでき、エッチングはそれを除去するために必要である。GaNのGa面は化学的に堅固であって化学薬品によっては殆ど腐食されない。

【0088】

そこで本発明はハロゲンプラズマを使ったドライエッチ（RIE法）によってGaNウエハ表面の加工変質層を除去する。ドライエッチを行うと金属粒子、金属酸化物、金属硅化物が表面に新たに付着する。本出願人の作製するGaNはN面とGa面が交錯しているという複雑な構造になっているのでGa面とN面で腐食速度の違い（選択性ある）ものは不適である。

【0089】

そこで選択性がなくて、しかも金属を除去できるものであって酸化還元電位の高い薬剤を用いる。そうすると金属微粒子もきれいに除去できる。そうすると表面が平滑平坦で加工変質層がなくて表面が清浄なGaNウエハを得ることができる。

【0090】

この発明によって製造されたGaN単結晶ウエハは、青色発光素子の基板として極めて有用である。InGaN、GaN薄膜をサファイヤ基板の上に積層した青色LED、青色LDは既に市販されて広く利用されている。サファイヤ基板は安価でもあり実績もあって供給も安定している。しかしサファイヤは劈開がないので自然劈開によってチップを分割することができない。ダイシングによって切り出すので手数がかかるし歩留まりが低い。

【0091】

半導体レーザ（LD）の場合は共振器部分を研磨によって平滑なミラーにしなければならない。GaN基板であれば劈開できるし、それがチップ分離を容易にしLDの共振器ミラー面を簡単に形成することができる。それにサファイヤとInGaN、GaNは格子定数が違うので、やはり内部応力が大きくて欠陥密度が高くなる。LDの場合は高密度電流を流すので欠陥が広がり劣化する可能性がある。

【0092】

そのようにGaN基板にはサファイヤ基板を越える利点がある。GaN基板はまだ実用化というところまで行っていないので高コストであるが技術が進み需要が喚起されればコストも低下することであろう。

【実施例1】

【0093】

本発明はGaN基板をデバイス作製のための出発ウエハとするために、研磨でできた加工変質層を除き、表面を平坦にすることを目的とする。加工変質層除去と平坦化はドライエッチングでなされる。しかしドライエッチングによって金属粒子などが表面に新たに付着しドライエッチングだけでは足りない。その後、金属微粒子汚染を除去するためウェットエッチングを行う。ウェットエッチングといっても金属が取れるようなものでなければならない。様々なエッチング液を用いてウェットエッチングを行った。ウェットエッチング工程の異なる5種類の実験例を次に示す。

【0094】

【実験例1（ウェットエッチングは有機溶媒洗浄のみ）】

ドライエッチングとウェット洗浄を組み合わせるGaN基板を処理した。被処理物であるGaN基板は直径50mmφ、400μm厚みである。

A. ドライエッチング

エッチングチャンバはエッチングガス導入口、ガス排出口を有し、真空排気装置で真空に引くことができ、上部電極と下部電極が対向して設けられアンテナから高周波電力がチャンバ内へ導入できるようになっている。予め 10^{-4} Pa以下に減圧したエッチングチャンバ内にGaN基板をロードした。エッチングチャンバ内にエッチングガスとして塩素（Cl₂）ガスを導入しチャンバ内の圧力を0.2 Paに制御した。上部電極、下部電極に各々高周波電力を印加しプラズマを発生させた。表3の条件によって、塩素プラズマによる基板のダメージ除去処理を行った。

【0095】

【表3】

実験例1のドライエッチング条件

アンテナ出力	800W
バイアス出力	500W
エッチングガス	塩素
エッチング圧力	0.2Pa
エッチング時間	150秒

【0096】

B. ウエット洗浄（有機洗浄のみ）

B1. 有機洗浄：50℃に加温したウオーターバスにイソプロピルアルコールを入れた石英ビーカーを入れGaN基板をイソプロピルアルコールに漬けて5分間洗浄した。同じ5分間の洗浄をもう一度繰り返した（5分×2）。その後GaN基板を取り出してイソプロピルアルコール蒸気槽（82℃）で乾燥させた。

【0097】

[実験例2（ウエットエッチングは有機溶媒洗浄＋アルカリ洗浄）]

ドライエッチングとウエット洗浄を組み合わせさせてGaN基板（50mmφ、400μm厚み）を処理した。ウエット洗浄は有機溶媒による洗浄とアルカリによる洗浄である。実験例1にアルカリ洗浄が追加されている。但しアルカリ洗浄で終了できないので最後に再び有機洗浄をしている。

【0098】

A. ドライエッチング

ドライエッチングの条件は実験例1（表3）と同じである。

予め 10^{-4} Pa以下に減圧したエッチングチャンバ内にGaN基板を格納しエッチングガスとして塩素（Cl₂）ガスを導入しチャンバ内の圧力を0.2Paにし、上部電極、下部電極に各々高周波電力を印加しプラズマを発生させGaN基板表面をドライエッチングした。

【0099】

B. ウエット洗浄（有機洗浄とアルカリ洗浄）

B1. 有機洗浄：50℃に加温したウオーターバスにイソプロピルアルコールを入れた石英ビーカーを入れGaN基板をイソプロピルアルコールに漬けて5分間洗浄した。同じ5分間の洗浄をもう一度繰り返した（5分×2）。その後GaN基板を取り出してイソプロピルアルコール蒸気槽（82℃）で乾燥させた。

B2. アルカリ洗浄：45℃に加温されpH=11～12に調整されたKOH水溶液にGaN結晶基板を浸漬した。周波数990kHzの超音波を間接照射した。洗浄液を循環濾過させて3分間洗浄した。そのGaN基板を超純水でオーバーフローリンスした。

超音波洗浄は洗浄液に超音波振動を与えキャビテーションを起こさせて表面についた粒子を剥すものである。初めは1kHzなどの低周波が用いられたが次第に周波数が高いものが用いられるようになった。周波数の高い方が細かいごみが取れると言われている。こ

ここでは、ほぼ1MHzの高い振動の超音波振動を用いている。対象となる金属粒子は細かいものが多いからである。

B3: 有機洗浄: 初めの有機洗浄と同じ。50℃のウオーターバスにイソプロピルアルコールを入れたピーカーを入れて、GaN基板を洗浄液に入れて5分間洗浄を2回行った。その後GaN基板を取り出しイソプロピルアルコール蒸気槽で82℃で乾燥させた。

【0100】

[実験例3 (ウエットエッチングは有機溶媒洗浄+酸洗浄+アルカリ洗浄)]

ドライエッチングとウエット洗浄を組み合わせさせてGaN基板(50mmφ、400μm厚み)を処理した。ウエット洗浄は有機洗浄と酸洗浄、アルカリ洗浄を組み合わせたものである。実験例2に酸(HF)洗浄が追加されている。但しアルカリ洗浄で終了できないので最後に再び有機洗浄をしている。

【0101】

A. ドライエッチング

ドライエッチングの条件は実験例1(表3)と同じである。

予め 10^{-4} Pa以下に減圧したエッチングチャンバ内にGaN基板を格納しエッチングガスとして塩素(Cl_2)ガスを導入しチャンバ内の圧力を0.2 Paにし、上部電極、下部電極に各々高周波電力を印加しプラズマを発生させGaN基板表面をドライエッチングした。

【0102】

B. ウエット洗浄(有機洗浄、酸洗浄とアルカリ洗浄)

ウエット洗浄は実験例2に酸洗浄(フッ酸HF)を追加したものである。有機洗浄、アルカリ洗浄の条件は実験例2と同じものである。

B1. 有機洗浄: 50℃に加温したウオーターバスにイソプロピルアルコールを入れた石英ピーカーを入れGaN基板をイソプロピルアルコールに漬けて5分間洗浄した。同じ5分間の洗浄をもう一度繰り返した(5分×2)。その後GaN基板を取り出してイソプロピルアルコール蒸気槽(82℃)で乾燥させた。

B2. 酸洗浄: テフロン(登録商標: ポリテトラフルオロエチレン)容器に入れた常温でpH=2~3のDHF水溶液にGaN基板を5分間浸漬する。同じ洗浄を2回繰り返した(5分×2回)。その後超純水でオーバーフローリンスした。

B3. アルカリ洗浄: 45℃に加温されpH=11~12に調整されたKOH水溶液にGaN結晶基板を浸漬した。周波数990kHzの超音波を間接照射した。洗浄液を循環濾過させて3分間洗浄した。そのGaN基板を超純水でオーバーフローリンスした。

B4: 有機洗浄: 初めの有機洗浄と同じ。50℃のウオーターバスにイソプロピルアルコールを入れたピーカーを入れて、GaN基板を洗浄液に入れて5分間洗浄を2回行った。その後GaN基板を取り出しイソプロピルアルコール蒸気槽で82℃で乾燥させた。

【0103】

[実験例4 (ウエットエッチングは有機溶媒洗浄+酸洗浄+アルカリ洗浄)]

ドライエッチングとウエット洗浄を組み合わせさせてGaN基板(50mmφ、400μm厚み)を処理した。ウエット洗浄は有機洗浄と酸洗浄、アルカリ洗浄を組み合わせたものである。酸の種類が実験例3とは少し違いフッ酸(HF)に過酸化水素水(H_2O_2)を加えたものである。 H_2O_2 を加えたのは酸化性をより高めるためである。その後、水酸化アンモニウム水溶液(NH_4OH)でアルカリ洗浄する。アルカリ洗浄で終了できないので最後に再び有機洗浄をしている。実験例3と違う点は、酸洗浄液がHF+ H_2O_2 である点と、アルカリ洗浄がKOHでなく NH_4OH である点である。

【0104】

A. ドライエッチング

ドライエッチングの条件は実験例1(表3)と同じである。

予め 10^{-4} Pa以下に減圧したエッチングチャンバ内にGaN基板を格納しエッチングガスとして塩素(Cl_2)ガスを導入しチャンバ内の圧力を0.2 Paにし、上部電極、下部電極に各々高周波電力を印加しプラズマを発生させGaN基板表面をドライエッチ

ングした。

【0105】

B. ウエット洗浄（有機洗浄、酸洗浄とアルカリ洗浄）

ウエット洗浄は実験例3の酸洗浄において過酸化水素（ H_2O_2 ）を追加したものである。有機洗浄の条件は実験例1、2、3と同じものである。

B1. 有機洗浄：50℃に加温したウオーターバスにイソプロピルアルコールを入れた石英ピーカーを入れGaN基板をイソプロピルアルコールに漬けて5分間洗浄した。同じ5分間の洗浄をもう一度繰り返した（5分×2）。その後GaN基板を取り出してイソプロピルアルコール蒸気槽（82℃）で乾燥させた。

B2. 酸洗浄：テフロン（登録商標：ポリテトラフルオロエチレン）容器に入れた常温でpH=2～3の1%HF+7% H_2O_2 水溶液にGaN基板を5分間浸漬する。同じ洗浄を2回繰り返した（5分×2回）。その後超純水でオーバーフローリンスした。

B3. アルカリ洗浄：45℃に加温されpH=11～12に調整した NH_4OH 水溶液にGaN結晶基板を浸漬した。周波数990kHzの超音波を間接照射した。洗浄液を循環濾過させて3分間洗浄した。そのGaN基板を超純水でオーバーフローリンスした。

B4. 有機洗浄：初めの有機洗浄と同じ。50℃のウオーターバスにイソプロピルアルコールを入れたピーカーを入れて、GaN基板を洗浄液に入れて5分間洗浄を2回行った。その後GaN基板を取り出しイソプロピルアルコール蒸気槽で82℃で乾燥させた。

【0106】

〔実験例5（ウエットエッチングは有機溶媒洗浄+2段階酸洗浄+アルカリ洗浄）〕

ドライエッチングとウエット洗浄を組み合わせるGaN基板（50mmφ、400μm厚み）を処理した。ウエット洗浄は有機洗浄と2段階の酸洗浄、アルカリ洗浄を組み合わせたものである。酸洗浄としてHF+ H_2O_2 によるものに加えて、硫酸（ H_2SO_4 ）による酸洗浄を追加した。硫酸洗浄の追加において実験例4と異なる。硫酸洗浄を追加したのは酸化力の強い酸を用いることによって金属付着物をよりきれいに除去できると予想されるからである。

その後、水酸化アンモニウム水溶液（ NH_4OH ）でアルカリ洗浄する。アルカリ洗浄で終了できないので最後に再び有機洗浄をしている。

【0107】

A. ドライエッチング

ドライエッチングの条件は実験例1（表3）と同じである。

予め 10^{-4} Pa以下に減圧したエッチングチャンバ内にGaN基板を格納しエッチングガスとして塩素（ Cl_2 ）ガスを導入しチャンバ内の圧力を0.2Paにし、上部電極、下部電極に各々高周波電力を印加しプラズマを発生させGaN基板表面をドライエッチングした。

【0108】

B. ウエット洗浄（有機洗浄、2段階酸洗浄とアルカリ洗浄）

ウエット洗浄は実験例4に硫酸による酸洗浄（ H_2SO_4 ）を追加したものである。有機洗浄、アルカリ洗浄の条件は実験例4と同じものである。

B1. 有機洗浄：50℃に加温したウオーターバスにイソプロピルアルコールを入れた石英ピーカーを入れGaN基板をイソプロピルアルコールに漬けて5分間洗浄した。同じ5分間の洗浄をもう一度繰り返した（5分×2）。その後GaN基板を取り出してイソプロピルアルコール蒸気槽（82℃）で乾燥させた。

B2. 一段酸洗浄：テフロン（登録商標：ポリテトラフルオロエチレン）容器に入れた常温でpH=2～3の1%HF+7% H_2O_2 水溶液にGaN基板を5分間浸漬する。同じ洗浄を2回繰り返した（5分×2回）。その後、超純水でオーバーフローリンスした。

B3. 二段酸洗浄・・・硫酸 H_2SO_4 ：過酸化水素水 H_2O_2 =4：1（体積比）の水溶液（pH=2～3）を90℃に加温し循環濾過しながらGaN基板を30分間浸漬した。

B3. アルカリ洗浄：45℃に加温されpH=11～12に調整した NH_4OH 水溶液

に GaN 結晶基板を浸漬した。周波数 990 kHz の超音波を間接照射した。洗浄液を循環濾過させて 3 分間洗浄した。その GaN 基板を超純水でオーバーフローリンスした。

B4: 有機洗浄: 50℃のウオーターバスにイソプロピルアルコールを入れたビーカーを入れて、GaN 基板を洗浄液に入れて 5 分間洗浄を 2 回行った。その後 GaN 基板を取り出しイソプロピルアルコール蒸気槽で 82℃で乾燥させた。

【0109】

【表 4】

実験例 1	実験例 2	実験例 3	実験例 4	実験例 5
ドライエッチ	ドライエッチ	ドライエッチ	ドライエッチ	ドライエッチ
有機洗浄	有機洗浄	有機洗浄	有機洗浄	有機洗浄
	KOH 洗浄	DHF 洗浄	HF + H ₂ O ₂	HF + H ₂ O ₂
	有機洗浄	KOH 洗浄	NH ₄ OH	H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂
		有機洗浄	有機洗浄	NH ₄ OH
				有機洗浄

【0110】

【エッチング・洗浄方法の評価】

条件の異なる上記の実験例について、ウエハの表面の残留金属、パーティクルの数を評価した。ウエハ表面に付着した金属の種類、量を測定するために全反射蛍光 X 線分析法 (TXRF) を用いた。これは試料の表面に表面と僅かな傾斜角を成すように白色 X 線 (いろいろな連続波長を含む X 線) を当てると全反射するが、その際に上方へ出てくる蛍光 X 線を分析して表面にある原子種とその量を求めるようにした手法である。

【0111】

表面に対する傾斜角が 5 ミリラジアン (0.28 度) 以下 (つまり入射角が 89.78 度以上) の X 線は試料に入らずに全反射される。X 線は様々の波長のものを含み X 線と表面の不純物とは相互作用し内殻電子を飛び出させるので、それを埋めるための電子遷移により蛍光 X 線が出る。光を当てて、それよりエネルギーの低い光を出させるのだから蛍光というのである。それは不純物の特性 X 線の集まりであるから蛍光 X 線を波長で分けてその量を求めると表面にある原子の種類と量がわかる。試料の表面にほぼ平行に入射させるから試料母体の原子からの蛍光 X 線は少なく表面にある不純物粒子をなす原子から特性 X 線が出る。そのために全反射させているのである。特性 X 線というのは原子の内殻の電子を X 線が励起してたたき出すと外殻電子がその軌道に落ちてくるので、そのときに出る X 線である。特性 X 線は、元の X 線より波長が長くなるのは当然であるが、そのエネルギーが二つの電子軌道エネルギーの差であって、それは原子ごとに固有のもので既知である。予め特性 X 線のスペクトルを求めておく。様々の金属の特性 X 線スペクトルを重ね合わせて、その和が測定された蛍光 X 線スペクトルを与えることができれば、それが表面残留金属の種類と濃度を与えるわけである。

【0112】

表面で全反射させるので母体からの信号をうまく遮断できる。表面に存在する原子だけの情報を得ることができる。また非破壊検査だという利点もある。表面に存在する原子が微量であっても検出できる。

【0113】

ここではタングステン管球を用いたX線源（波長＝0.1 nm～1 nm）を用い傾斜角 0.05° で試料表面に当てた。表面に存在する金属の量はTXRFでわかるが、その他に表面に付着したパーティクルを顕微鏡観察によって数えた。パーティクル数は1 cm²あたりの数で表す。パーティクルは一定の大きさ以上の粒子の数であって、それら金属を含むが金属以外のパーティクルも存在している。デバイス作製用のウエハだから残留金属が少ないということとともにパーティクル数が少ないということも重要である。

【0114】

表5はTXRF測定の結果を示す。表面に存在する金属はSi、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Alである。

【0115】

【表5】

ドライエッチング、ウェットエッチング後のGaN基板表面上の金属量
(10¹⁰原子/cm²) とパーティクル数 (個/cm²)

	実験例 1	実験例 2	実験例 3	実験例 4	実験例 5
Si	2275.0	2174.0	174.0	58.0	
Cr	3.7	1.5		0.8	1.3
Mn	0.6	1.2	0.5		0.4
Fe	154.0	47.5	6.7	6.5	3.2
Ni	67.9	22.5	1.1	0.3	2.1
Cu	47.9	11.0	5.6	9.8	5.1
Zn	9.6	21.2	30.2	3.7	2.7
Al	267.0				
パーティクル数	1225.0	103.0	85.0	21.0	24.0

【0116】

これらの不純物金属がどうしてGaNウエハの上に残留するかというと、ドライエッチのためにウエハをSiCコーティングしたサセプタの上に載せるが塩素プラズマでドライエッチするとサセプタのSiCがエッチングされて一部のSiがGaNウエハの表面を汚染したものと推定される。ドライエッチによって、それまでなかった元素が付着したということである。それはどうしてもドライエッチだけではすまないということを意味している。

【0117】

Fe、Cr、Niはどうして入るのかというと、ドライエッチのチャンバはステンレスでできておりドライエッチによってチャンバ壁が削られる。金属粉体として飛散する。その一部のFe、Cr、NiがGaN基板の表面に付いたものであろう。チャンバの一部にはアルミが使われているからアルミが塩素でドライエッチされて、その一部がウエハの表面を汚染したものであろう。だからFe、Cr、Ni、Alはチャンバ壁からやってくる

原子であろう。

【0118】

銅 (Cu) はチャンバからではなくて研磨のときに入ってくるものだろうと思われる。銅定盤にダイヤモンド粒子を埋め込んだものを使って GaN ウエハを研磨する。そのときに銅原子が表面に接触するから銅原子がウエハの表面に付着するものと推定される。亜鉛 Zn がどうして GaN 基板の表面に付くのか、その原因はわからない。

【0119】

実験例 1～5 の処理のあとで表 5 のように金属元素が表面に存在するが出発 GaN 基板は同じものではないから残留元素の量が少ない方がウエットエッチングによる金属除去効果が大きかったとは必ずしも言えないのであるが表 5 の結果から大体のことは分かる。

【0120】

実験例 1 はドライエッチとウエットエッチングの組み合わせであるが、ウエットエッチングとしてはイソプロピルアルコールによる有機洗浄だけしたものである。これは Si は 2×10^{13} 原子/cm² もあるし、鉄は 1×10^{12} 原子/cm² もある。アルミも 2×10^{12} 原子/cm² の程度もある。パーティクル数も 1000 個/cm² であって、かなりの量である。

【0121】

実験例 2 はウエットエッチングとしてイソプロピルアルコールと強アルカリである水酸化カリウム KOH 水溶液を使っている。KOH の濃度は pH = 11～12 という値で決められる。それよりも、もっと高い濃度 (pH が大きい) であっても良いようである。これによるとパーティクル数が約 100 個/cm² であって、実験例 1 の 1/10 に減少している。アルカリはパーティクルを減らすのに有効だということが分かる。さらにアルミは検出できない程度 (検出限界以下) に減少している。KOH 洗浄はアルミを除去するのに極めて有効だということがわかる。

【0122】

また鉄や Ni や Cu もアルカリ洗浄によって低減しているようである。鉄、Ni はチャンバ壁から飛び出してきて付くのであろうがチャンバの主な成分が鉄、Ni であり表面付着量が多いので鉄、Ni の付着を減らすのは重要なことである。しかし Si は 2×10^{13} 原子/cm² の程度で実験例 1 と殆ど同じであって KOH 洗浄ではなかなか減らないようである。Si、Fe、Ni をもっと減らす必要がある。これらの結果は有機溶媒と強アルカリ KOH による洗浄だけでは不足だということである。

【0123】

実験例 3 はウエットエッチングとして、さらにフッ酸 (HF) 洗浄を追加したものである。フッ酸の濃度は pH = 2～3 という値で規定される。それはかなり高い酸濃度である。これによると Si の残留濃度が大きく減少する。実験例 1、2 の約 1/10 に減るので著しい効果である。Ni、Fe も大きく低減している。アルミは検出限界以下である。パーティクルも減るが実験例 2 より格段に減るというわけではない。Cr は検出限界以下に減った。Mn は実験例 1、2、3 であまり変わらないが、もともと微量であるから差し支えない。Zn は実験例 1、2、3 の順に増えているが、これはアルカリも酸もあまり効果が無いようである。

【0124】

実験例 4 は、ウエットエッチングとして、フッ酸 HF に過酸化水素 H₂O₂ を追加して酸化力を高めたものである。さらにアルカリとして KOH に代えて NH₄OH を使っている。これは Si を除去するのに一層の効果がある。実験例 3 に比較して約 1/3 に Si が減っている。Si を含め金属元素の残留量が 100×10^{10} 原子 (at) /cm² 以下であれば十分に清浄であってデバイス用基板として有用である。Zn も実験例 2、3 に比べて減少しているので有効であることがわかる。アルミは検出限界以下である。パーティクル数も実験例 2、3 に比べて減っている。

【0125】

実験例 5 は、フッ酸と過酸化水素 (H₂O₂) の他に硫酸 (H₂SO₄) + H₂O₂ に

よる洗浄も行っている。硫酸はもともと酸化力が強い酸であるが過酸化水素で酸化力が増強され特に金属成分の除去に有用であろうと推測された。これによると Si は検出限界以下に低減する。Fe、Cu、Znなどを僅かに減少させるかもしれないといった程度である。同じ出発試料ではないから数字をそのまま比較して洗浄の効果を即断できない。

【0126】

[フォトルミネセンスの測定]

発光素子デバイスを作製するための GaN 基板の特性は、その上に InGa_{0.5}N、GaN などのエピ層を積層し p n 接合を作り電極を付け LD、LED を作製して、その発光特性を調べるべきであろう。しかし、それはデバイス製造設備が必要であり、そのような設備は本発明者は持っていないので簡単にはできないことである。

【0127】

そこで GaN 基板の上にアンドープの GaN 層を 2 μm 積層し、さらに 0.2 μm の InGa_{0.5}N を積層させ、InGa_{0.5}N 層のフォトルミネセンス (Photoluminescence) を調べた。

【0128】

325 nm の紫外線を発生する He-Cd レーザの光を試料に当てて試料から出てくる光 (フォトルミネセンス) の強度を光電子増倍管 (Photomultiplier) によって検出した。分光しないで光量の全体を測定している。バンドギャップより大きいエネルギーを持つ 325 nm の紫外線を照射するので InGa_{0.5}N の価電子帯の電子が伝導帯へ励起されるが、それが伝導帯へ戻るときに光を出す。それがフォトルミネセンスであり p n 接合を形成しなくても電子正孔対を作り発光させることができるので薄膜の性質の特性を調べる場合などに用いられる。

【0129】

InGa_{0.5}N 薄膜が低欠陥密度で良好な結晶であれば不純物準位が少なく非発光遷移も少なくなるのでフォトルミネセンス強度が強くなる。その上に形成した InGa_{0.5}N が低欠陥密度高品質結晶だということはその下地である GaN 基板表面が平滑で金属汚染がなく良好だということを意味し基板自体が有用だということである。もちろん金属の種類によってエピタキシャル成長層に及ぼす影響には差があるはずであるがそこまではわからない。金属汚染量とフォトルミネセンスだけを調べ、その関係を求めた。

【0130】

だから薄膜のフォトルミネセンスによって基板表面の品質を評価することができるのである。間接的であるが基板表面の品質の評価に使う事ができる。それは基板の上に p n 接合をもつ LED、LD を作製したものとは違うのであるが、基板の簡便な評価としては有用であり簡単に実行できるものであるからここで用いた。

【0131】

図 1 にその結果を示す。横軸は GaN 基板上の金属原子密度 ($\times 10^{10}$ atoms/cm²) である。縦軸はフォトルミネセンス出力で任意目盛りである。フォトルミネセンスが 2.0 以上であると、それは発光素子基板として利用できる。それは 100×10^{10} atoms/cm² ($= 10^{12}$ atoms/cm²) のあたりである。それが臨界の汚染金属密度である。本発明は 10^{12} atoms/cm² 以下 ($\leq 10^{12}$ atoms/cm²) の金属汚染密度であるようにした基板を与える。

【0132】

さらに良いのはフォトルミネセンスが 3 以上になる 50×10^{10} cm⁻² 以下だということである。

【0133】

それを前述の実験例の金属残留密度と比較してみよう。表面での全金属密度 (Si、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Al) を加えたものは以下の通りである。

【0134】

実験例 1 = 2825×10^{10} atoms/cm²

実験例 2 = 2279×10^{10} atoms/cm²

実験例 3 = $218 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2$

実験例 4 = $79 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2$

実験例 5 = $15 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2$

【0135】

であるから、金属原子数が $100 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2$ 以下という実験例 4、5 が適合する。実験例 4 は $\text{HF} + \text{H}_2\text{O}_2$ であり、実験例 5 は $\text{HF} + \text{H}_2\text{O}_2$ と $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ とを用いている。

【0136】

それは先述のように、選択性がない、腐食性がある、酸化還元電位が 1.2 V 以上であるという条件によって選んだものであるが、それは残留金属をよく除去してウエハ表面を清浄にする作用に優れている。

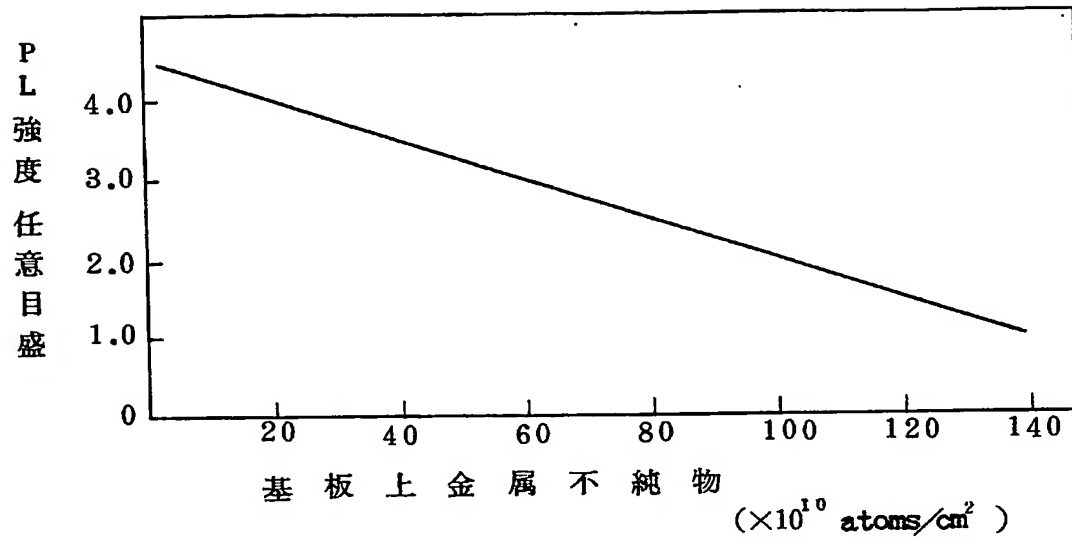
【図面の簡単な説明】

【0137】

【図 1】 GaN 基板表面上の残留金属原子密度 ($\times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2$) とその基板の上に $2 \mu\text{m}$ 厚みの GaN 層と、 $0.2 \mu\text{m}$ 厚みの InGaIn 層をエピタキシャル成長させ HeCd レーザの 325 nm のレーザービームを当てて InGaIn 層から発生するフォトルミネセンスを測定した結果を示すグラフ。横軸は金属原子密度で、縦軸はフォトルミネセンス強度 (任意目盛り) である。目盛り 2.0 以上のフォトルミネセンスがあることが望ましい。それは金属原子密度が $100 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2$ に当たる。

【書類名】図面

【図 1】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 窒化物半導体単結晶ウエハを研磨すると加工変質層ができる。加工変質層を除去するためのエッチングが必要である。しかし窒化物半導体は化学的に不活性であって適当なエッチャントがない。水酸化カリウムとか磷酸がGaNのエッチャントとして提案されているがGa面を腐食する力は弱い。

【解決手段】 加工変質層を除去するためにハロゲンプラズマを用いたドライエッチを行う。ハロゲンプラズマでGa面をも削り取る事ができる。しかしドライエッチによって新たに金属粒子による表面汚染の問題が生ずる。そこで選択性がなく腐食性であって酸化還元電位が1.2V以上である $\text{HF} + \text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$ 、 HNO_3 等をエッチャントとしてウエットエッチングする。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 3 - 3 6 5 8 6 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 1 3 0]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号

氏 名

住友電気工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.